

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09306870  
 PUBLICATION DATE : 28-11-97

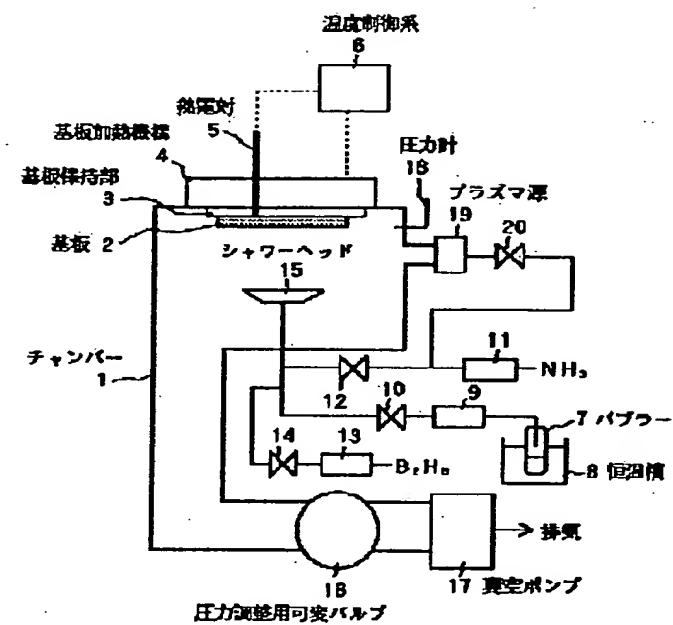
APPLICATION DATE : 15-05-96  
 APPLICATION NUMBER : 08120436

APPLICANT : NEC CORP;

INVENTOR : OSHITA YOSHIO;

INT.CL. : H01L 21/285 H01L 21/285 H01L  
 21/3205

TITLE : FORMING BARRIER FILM



**ABSTRACT :** PROBLEM TO BE SOLVED: To form a barrier film having a good connection hole-buried shape, high barrier function and low Cl concn. in the film.

**SOLUTION:** The process comprises holding a Si substrate 2 having trenches in an oxide film on a substrate holder 3, actuating a vacuum pump 17 to evacuate a chamber 1, heating the substrate 2 by a substrate heating mechanism 4, opening a valve 12 to feed a NH<sub>3</sub> gas after stabilizing the substrate temp. and opening valves 10 and 14 to feed TiCl<sub>4</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> from a shower head 15 to deposit a B-containing TiN film in the trenches of the substrate 2. As B is added into the film, the film changes from a columnar structure to an amorphous one which reveals a sufficient barrier function even when Cu is used for wiring materials.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

translation attached  
 Al-effect & Cl 0.3  
 NO NH<sub>3</sub> treat

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-306870

(43)公開日 平成9年(1997)11月28日

(51)Int.Cl. H 01 L 21/285 21/3205	識別記号 3 0 1	庁内整理番号 F I H 01 L 21/285 21/88	技術表示箇所 3 0 1 R C R
-----------------------------------------	---------------	-----------------------------------------	-----------------------------

審査請求 有 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-120436  
(22)出願日 平成8年(1996)5月15日

(71)出願人 000004237  
日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号  
(72)発明者 大下 祥雄  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(74)代理人 弁理士 松浦 兼行

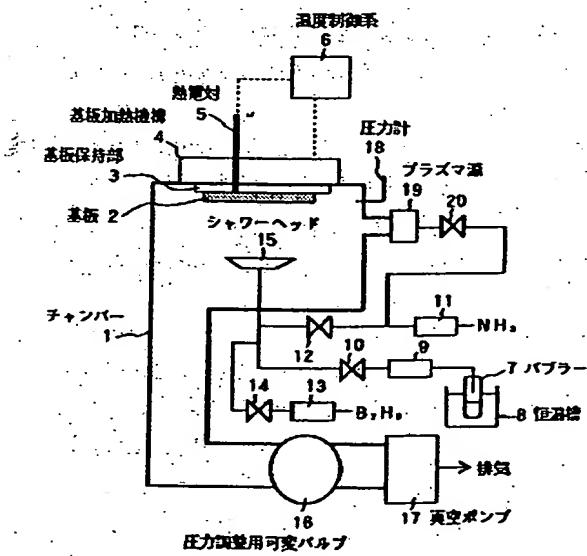
(54)【発明の名称】 バリア膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】  $TiC_4$  /  $NH_3$  ガス系を用いたCVD法により  $TiN$  薄膜を堆積させた場合、膜中に  $C_1$  が残留する。また、上記のCVD法により得られる  $TiN$  膜は柱状構造を有しているため、Cuに対するバリア性が低い。

【解決手段】 酸化膜中にトレーンチが形成されたシリコン基板2を基板保持部3上に保持し、チャンバー1の内部を真空ポンプ17で排気した後、基板加熱機構4により基板2を加熱する。基板温度が安定した後、 $NH_3$  ガスをバルブ12を開けて供給する。次に、バルブ10とバルブ14を開け、 $TiC_4$  と  $B_2H_6$  をシャワーヘッド15より供給し、Bを含む  $TiN$  膜を基板2のトレーンチに堆積させる。 $B_2H_6$  の強い還元性により  $TiN$  膜中の残留塩素濃度が少量で、また、膜中にBが添加された結果、膜の構造が柱状からアモルファスに変化し、配線材料として銅を使用した場合にも十分なバリア性を示す。

本発明方法の実施の形態に適用するCVD装置の模式図



9, 11, 13:マスフローコントローラ

10, 12, 14, 20:バルブ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】接続孔の底面及び側面に、構成元素として窒素を含むガス及び四塩化チタンを原料ガスとして使用した化学気相成長法により窒化チタン膜によるバリア膜を成長させる方法であって、前記原料ガスと共にジボランガスを供給し、前記接続孔の底面及び側面に、ホウ素を含む窒化チタン膜によるバリア膜を堆積することを特徴とするバリア膜の形成方法。

【請求項2】予め前記窒素を含むガスをプラズマにより分解して前記接続孔の底面及び側面に供給し、その後四塩化チタンと共にジボランガスを供給し、前記接続孔の底面及び側面に、ホウ素を含む窒化チタン膜によるバリア膜を堆積することを特徴とする請求項1記載のバリア膜の形成方法。

【請求項3】前記窒素を含むガスは、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>及びN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの一つ、あるいはこれらの二つ又は三つの混合ガスであることを特徴とする請求項1又は2記載のバリア膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はバリア膜の形成方法に係り、特に大規模集積回路（LSI）などの半導体装置における電極接続孔に、化学気相成長（CVD；chemical vapor deposition）によりバリアメタル層としてホウ素（B）を含むチタン・ナイトライド（窒化チタン；TiN）膜で被覆するTiN系バリア膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSIなどの半導体装置においては、配線工程における熱処理により電極接続孔底部において、配線材料であるアルミニウム（Al）金属あるいはアルミニウムと銅（Cu）の合金と基板シリコン（Si）が反応し、接合が破壊される問題が生じる。この为了避免するために、従来より配線金属と基板Siとの間に、TiN薄膜をバリア膜として堆積させている。

【0003】これはTiNが900度以上の高温でもSiと反応せず、更に磷（P）やホウ素（B）などの基板Si中の不純物が拡散することを抑制し、更にはAlが基板Si中に拡散することを抑制することができるためである。

【0004】従来、チタン（Ti）ターゲットとアルゴン（Ar）+窒素（N<sub>2</sub>）混合ガスを用いた反応性スパッタ法により接続孔底部にこのバリア層のTiN薄膜を堆積してきた。しかしながら、半導体装置の微細化に伴い、配線接続孔の直径が0.5ミクロン以下に狭くなり、かつ、接続孔の直径に対する孔の深さの比（アスペクト比）が大きくなった結果、通常の反応性スパッタ法によるTiN膜の埋め込み形状の劣化が問題となってきた。

ている。

【0005】埋め込み形状が劣化すると、TiNは主に電極孔上部に堆積し、電極用の微細孔の底部には堆積しないため、良好な電極形成ができなくなり、前記接合破壊等の問題が生じる。この問題を回避することを目的として、スパッタ粒子の方向性を制御したコリメートスパッタ法やロングスロースパッタ法などが開発されているが、半導体装置がより微細化された場合には、従来のスパッタ法と同様に、埋め込み形状が劣化する可能性がある。

【0006】この問題を解決するために、化学気相成長（CVD）法によるTiN薄膜堆積技術が開発されている（例えば特開昭63-174319号公報、特開平6-283532号公報など）。これは、加熱された基板表面及び気相中での化学反応を利用して、接続孔底部及び側壁にTiN膜を堆積させる方法である。TiNのCVD法には、Tiの原料ガスとして有機金属ガスを用いる有機金属CVD（MOCVD）法と、塩化物を用いるクロライド法に大別される。

【0007】一般には、後者のクロライド法により得られる膜の方が良好な膜質及び良好な電極埋め込み形状を有するとされ、例えばTiの原料ガスとして四塩化チタン（TiCl<sub>4</sub>）、窒素の原料ガスとしてアンモニア（NH<sub>3</sub>）を使用し、加熱した基板上で原料ガスの熱分解及び還元反応を利用してTiN薄膜を堆積させる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、良好な膜質及び埋め込み形状が比較的容易に得られる従来のTiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>ガス系を用いたCVD法によりTiN薄膜を堆積させた場合、膜中に原料ガスの構成元素である塩素（Cl）が残留する問題が起こる。膜中に残留した塩素は、配線腐食の原因となり、半導体装置の特性劣化あるいは長期信頼性を劣化させる原因となる。膜中の塩素濃度を低減させるには、成膜温度を高くする必要があるが、他のプロセスとの整合性を考慮すると、単に成膜温度を上昇させることはできない。更に、上記のCVD法により得られるTiN膜は柱状構造を有しているため、次期配線材料として検討されている銅（Cu）に対するバリア性が低い問題がある。

【0009】本発明は上記の点に鑑みなされたもので、良好な接続孔埋め込み形状を有し、バリア性が高く、膜中の塩素濃度が低い膜を形成できるバリア膜の形成方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するため、接続孔の底面及び側面に、構成元素として窒素を含むガス及び四塩化チタンを原料ガスとして使用した化学気相成長法により窒化チタン膜によるバリア膜を成長させる方法であって、原料ガスと共にジボランガスを供給し、接続孔の底面及び側面に、ホウ素を含む窒

化チタン膜によるバリア膜を堆積するようにしたものである。

【0011】本発明では、接続孔の底面及び側面に、ホウ素(B)を含む窒化チタン(TiN)膜によるバリア膜を化学気相成長法により堆積するに際し、構成元素として窒素(N)を含むガス及び四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)ガスと共に、ジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)ガスを供給するようにしたため、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の強い還元作用により成膜中の表面から塩素が効率よく引き抜かれ、従来方法では塩素が大量に残留する成膜温度においても、残留塩素濃度を低減することができる。更に、本発明では、TiN膜中にBが添加されることにより、TiN膜の構造が従来の柱状構造よりも密な微結晶あるいはアモルファス構造とすることが可能である。

### 【0012】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について図面と共に説明する。

【0013】図1は本発明方法の一実施の形態に適用するCVD装置の模式図を示す。同図において、Tiの原料ガスとしてTiCl<sub>4</sub>、Nの原料ガスとしてNH<sub>3</sub>を用いた。更に、これらの原料ガスに加えてH<sub>2</sub>により1%希釈したジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)を添加した。1%希釈したのは、原料ガスの毒性が高くて100%で使用したくなく、またガスの流量制御の際に希釈したガスの方が使い易いからである。

【0014】このCVD装置は、チャンバー1と、その中に基板2を保持する基板保持部3と、基板2及び基板保持部3を加熱するための基板加熱機構4と、基板2の温度を測定するための熱電対5と、基板加熱機構4への電力供給と温度制御を行う温度制御系6と、バブル7に保持されたTiCl<sub>4</sub>の温度を変化させる恒温槽8と、TiCl<sub>4</sub>の供給・停止を制御するマスフローコントローラ9及びバルブ10と、NH<sub>3</sub>ガスの供給・停止を制御するマスフローコントローラ11及びバルブ12と、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスの供給・停止を制御するマスフローコントローラ13及びバルブ14と、これらのガスを基板2の表面に供給するシャワーHEAD15と、導入された前記原料ガスの圧力をチャンバー1の内部で一定に維持する圧力調整用可変バルブ16と、真空ポンプ17と、チャンバー1内部の圧力を測る圧力計18と、N系原料をプラズマにより分解するためのプラズマ源19と、プラズマ源19へのNH<sub>3</sub>ガスの供給・停止を司るバルブ20とを有する。

【0015】図2は本発明方法の一実施の形態を基板構造を示す模式図を示す。同図において、シリコン基板21上には、CVD法により約1ミクロンの厚さのシリコン酸化膜22が堆積されている。その上にフォトレジストを塗布し、通常のマスク露光、ドライエッティングにより、図2に示すように幅0.25ミクロン、深さ1ミクロンのトレンチ23が形成されている。その後、酸素ガ

スを用いたアッシングにより、残ったレジストが除去されて図2に示す基板構造が作製される。

【0016】次に、この基板構造を用いて図1のCVD装置によりバリア膜を形成する方法について説明する。図2の構造のシリコン基板2を基板保持部3上に保持し、チャンバー1の内部を真空ポンプ17で排気した後、基板加熱機構4により基板2を400度に加熱する。このときのシリコン基板2の温度は、熱電対5により測定し温度制御系6で制御される。

【0017】基板温度が安定した後、NH<sub>3</sub>ガスをバルブ12を開けて供給する。NH<sub>3</sub>ガス流量は、マスフローコントローラ11により制御し、400sccmとされる。この実施の形態では、プラズマ源19は使用しないでシャワーHEAD15より基板2にNH<sub>3</sub>ガスを供給した。この時、圧力調整バルブ16及び真空ポンプ17を使用して、チャンバー1の内部の圧力を300mmTorrに維持した。

【0018】次に、バルブ10とバルブ14を開け、TiCl<sub>4</sub>とB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>をシャワーHEAD15より供給し、Bを含むTiN膜を堆積させる。TiCl<sub>4</sub>とB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の各ガス流量は、マスフローコントローラ9、13により制御し、それぞれ10sccm、5sccmとした。

【0019】他の成長条件は同一にして、成膜中にB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を供給しない場合には、得られたTiN膜中には10<sup>17</sup>atoms/cm<sup>3</sup>の塩素が残留していた。ここで、膜中の残留塩素濃度は二次イオン質量分析器(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometer)により定量的に分析した。B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を供給しない場合には、TiNバリア膜を用いてアルミ配線を形成しても、すぐにアルミ配線が塩素により腐食し断線が生じた。また、得られた膜は柱状構造を有しており、配線材料として銅を用いた場合、十分なバリア性が得られず半導体装置の特性が劣化した。

【0020】一方、成膜中にB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を供給したこの実施の形態により得られたTiN膜中には残留塩素濃度が10<sup>17</sup>atoms/cm<sup>3</sup>未満と少量であり、残留塩素濃度が配線腐食の原因とはならなかった。また、膜中にBが添加された結果、膜の構造が柱状からアモルファスに変化し、配線材料として銅を使用した場合にも十分なバリア性を示し、半導体装置の特性劣化を抑制することができた。電極孔であるトレンチの埋め込み形状としては、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を供給しない場合には、ステップカバレッジ(トレンチの底部とシリコン酸化膜上部の膜厚の比)がほぼ100%であったのに対し、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を供給することにより、約85%に低下した。しかし、このステップカバレッジでも実用上十分であり、良好な埋め込み形状が実現された。

【0021】この実施の形態において述べた良好なBを含むTiN膜は、この実施の形態に述べた成膜条件に限られるものではなく、膜中の残留塩素濃度が低減され、

微結晶あるいはアモルファス結晶が得られる成膜条件が適宜選択される。

【0022】次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。装置構成は図1と同一であり、また、使用する基板は図2の構造を有する点は第1の実施の形態と同様である。図2の構造を有するシリコン基板基板保持部3上に保持し、チャンバー1の内部を真空ポンプ17で排気した後、基板加熱機構4により基板2を350度に加熱する。このときのシリコン基板2の温度は、熱電対5により測定し温度制御系6で制御される。

【0023】基板温度が安定した後、 $\text{NH}_3$ ガスをプラズマ源19への供給・停止を司るバルブ20を開けて供給する。 $\text{NH}_3$ ガス流量は、マスフローコントローラ11により制御し、400 sccmとされる。この実施の形態では、プラズマ源19を使用し、基板2に予め分解した $\text{NH}_3$ ガスを供給した。この時、圧力調整バルブ16及び真空ポンプ17を使用して、チャンバー1の内部の圧力を300 mm Torrに維持した。

【0024】次に、バルブ10とバルブ14を開け、 $\text{TiCl}_4$ と $\text{B}_2\text{H}_6$ をシャワーヘッド15より供給し、Bを含むTiN膜を堆積させる。 $\text{TiCl}_4$ と $\text{B}_2\text{H}_6$ の各ガス流量は、マスフローコントローラ9、13により制御し、それぞれ10 sccm、5 sccmとした。

【0025】この実施の形態においては、プラズマ源19を用いているため基板温度を第1の実施の形態と比較して低温にした。しかし、アラズマ源19を用いて予めNの反応性を高めるために、原料ガスである $\text{NH}_3$ を分解したため、この実施の形態においても第1の実施の形態と同様な効果が得られた。

【0026】なお、本発明は以上の実施の形態に限定されるものではなく、例えば窒素を含むガスは、 $\text{NH}_3$ 以外に $\text{N}_2$ 又は $\text{N}_2\text{H}_4$ ガスを用いることもでき、あるいは $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 及び $\text{N}_2\text{H}_4$ の二つ又は三つの混合ガスでもよい。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、Nを含むガスと $\text{TiCl}_4$ を原料ガスとして使用したTiN CVD法において、TiNの原料ガス系に加えて

$\text{B}_2\text{H}_6$ を供給するようにしたため、 $\text{B}_2\text{H}_6$ の強い還元作用により成膜中の表面から塩素が効率よく引き抜かれ、従来方法では塩素が大量に残留する成膜温度においても、残留塩素濃度を低減することができ、従来に比し半導体装置の特性や長期信頼性を向上することができる。

【0028】また、本発明によれば、TiN膜中にBが添加されることにより、TiN膜の構造が従来の柱状構造よりも密な微結晶あるいはアモルファス構造とすることができますため、バリア性を従来よりも向上できる。従って、本発明によれば、接続孔において良好なステップカバレッジを維持しつつ、膜中の残留塩素濃度が低く、かつ、バリア性が優れたTiNバリア層薄膜を形成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の実施の形態に適用するCVD装置の構成図である。

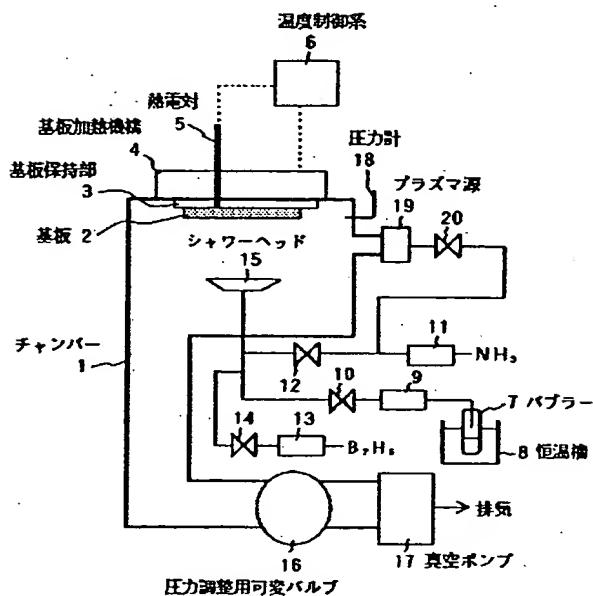
【図2】本発明方法の実施の形態を説明するための基板構造を示す模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 チャンバー
- 2 基板
- 3 基板保持部
- 4 基板加熱機構
- 5 熱電対
- 6 温度制御系
- 7 バルブ
- 8 恒温槽
- 9、11、13 マスフローコントローラ
- 10、12、14、20 バルブ
- 15 シャワーヘッド
- 16 圧力調整用可変バルブ
- 17 真空ポンプ
- 18 圧力計
- 19 プラズマ源
- 21 シリコン基板
- 22 シリコン酸化膜
- 23 トレンチ

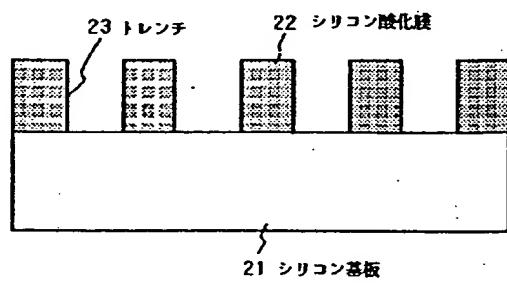
【図1】

本発明方法の実施の形態に適用するCVD装置の模式図



【図2】

本発明方法の実施の形態を説明するための基板構造を示す模式図



9, 11, 13: マスフローコントローラ  
 10, 12, 14, 20: バルブ

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[The technical field to which invention belongs] electrode connection [ in / semiconductor devices, such as a large-scale integrated circuit (LSI), / this invention relates to the formation method of a barrier film, especially ] -- it is related with the formation method of the TiN system barrier film covered with the titanium night RAIDO (titanium nitride : TiN) film which contains boron (B) in a hole as a barrier metal layer by the chemical vapor deposition (CVD;chemical vapor deposition)

#### [0002]

[Description of the Prior Art] heat treatment [ in / a wiring process / on semiconductor devices, such as LSI, and ] -- electrode connection -- a hole -- in a bottom, the alloy and substrate silicon (Si) of the aluminum (aluminum) metal or aluminum which is a wiring material, and copper (Cu) react, and the problem by which junction is destroyed arises In order to avoid this, making a TiN thin film deposit as a barrier film between a wiring metal and Substrate Si is performed conventionally.

[0003] This is because TiN cannot react with Si, but even the elevated temperature of 900 degrees or more can suppress that the impurity in the substrates Si, such as phosphorus (P) and boron (B), is spread further and it can suppress that aluminum is further spread in Substrate Si.

[0004] the reactant sputter using a former and titanium (Ti) target and argon (Ar)+ nitrogen (N2) mixed gas -- connection -- a hole -- the TiN thin film of this barrier layer has been deposited on a bottom however, detailed-izing of a semiconductor device -- following -- wiring connection -- the diameter of a hole -- 0.5 microns or less -- narrow -- becoming -- and connection -- as a result of the ratio (aspect ratio) of the depth of a hole to the diameter of a hole becoming large, degradation of the shape of a flush type of the TiN film by the usual reactant sputter is posing a problem

[0005] If the shape of a flush type deteriorates, since TiN is mainly deposited on the electrode ring upper part and is not deposited on the bottom of the micropore for electrodes, good electrode formation will become impossible and problems, such as the aforementioned junction destruction, will produce it. Although the collimation sputter method, the long slow sputter method, etc. which controlled the directivity of a sputter particle for the purpose of avoiding this problem are developed, when a semiconductor device turns minutely more, the shape of a flush type may deteriorate like the conventional sputter.

[0006] In order to solve this problem, the TiN thin film deposition technology by the chemical-vapor-deposition (CVD) method is developed (for example, JP,63-174319,A, JP,6-283532,A, etc.). the chemical reaction in the inside of the substrate front face where this was heated,

and a gaseous phase -- using -- connection -- a hole -- it is the method of making a bottom and a side attachment wall depositing a TiN film It is divided roughly into the organic-metal CVD (MOCVD) method for using organic-metal gas for the CVD of TiN as material gas of Ti, and the chloride method using a chloride.

[0007] Generally the direction of the film obtained by the latter chloride method is supposed that it has the membranous and good shape of a good electrode flush type, for example, a TiN thin film is made to deposit using pyrolysis and the reduction reaction of material gas on the substrate which used and heated ammonia (NH<sub>3</sub>) as material gas of a titanium tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>) and nitrogen as material gas of Ti.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when a TiN thin film is made to deposit by the CVD using the conventional TiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> gas system from which the shape of good membranous quality and a flush type is acquired comparatively easily, the problem to which the chlorine (Cl) which is a composition element of material gas remains in a film arises. The chlorine which remained in the film causes wiring corrosion, and becomes the cause of degrading reliability property degradation of a semiconductor device or over a long period of time. Although it is necessary to make membrane formation temperature high in order to reduce the level of chlorine in a film, if adjustment with other processes is taken into consideration, membrane formation temperature cannot only be raised. Furthermore, since the TiN film obtained by the above-mentioned CVD has the columnar structure, the barrier property to the copper (Cu) currently examined as a next wiring material has a low problem.

[0009] what was made in view of the point of the above [ this invention ] -- it is -- good connection -- a hole -- it has the shape of a flush type, and barrier property is high and it aims at offering the formation method of a barrier film that the level of chlorine in a film can form a low film

[0010]

[Means for Solving the Problem] in order that this invention may attain the above-mentioned purpose -- connection -- the method of growing up the barrier film by the titanium-nitride film by the chemical-vapor-deposition method which used the gas and the titanium tetrachloride which contain nitrogen in the base and the side of a hole as a composition element as material gas -- it is -- material gas -- diboron-hexahydride gas -- supplying -- connection -- it is made deposit the barrier film by the titanium-nitride film which contains boron in the base and the side of a hole

[0011] The barrier film by the titanium-nitride (TiN) film which contains boron (B) in the base and the side of a hole is faced depositing by the chemical-vapor-deposition method. this invention -- connection -- With the gas and titanium-tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>) gas which contain nitrogen (N) as a composition element Since diboron-hexahydride (B-2 H<sub>6</sub>) gas was supplied, chlorine is efficiently drawn out by strong reduction operation of B-2 H<sub>6</sub> from the front face under membrane formation, and residual-chlorine concentration can be reduced also in the membrane formation temperature to which chlorine remains in large quantities by the conventional method. Furthermore, in this invention, the structure of a TiN film can consider as a conventional microcrystal or conventional amorphous structure denser than a columnar structure by adding B in a TiN film.

[0012]

[Embodiments of the Invention] Next, the form of operation of this invention is explained with a drawing.

[0013] Drawing 1 shows the \*\* type view of the CVD system applied to the form of 1 operation of this invention method. In this drawing, NH<sub>3</sub> was used as material gas of TiCl<sub>4</sub> and and N as material gas of Ti. Furthermore, the diboron hexahydride (B-2 H<sub>6</sub>) which was diluted

1% by H<sub>2</sub> in addition to these material gas was added. It diluted 1% because it was easy to use the direction of the gas which he did not want for the toxicity of material gas to have been high and to use at 100%, and was diluted on the occasion of the control of flow of gas.

[0014] The substrate attaching part 3 to which this CVD system holds a chamber 1 and the substrate 2 to which it is in it, The substrate heating mechanism 4 for heating a substrate 2 and the substrate attaching part 3, and the thermocouple 5 for measuring the temperature of a substrate 2, The electric power supply to the substrate heating mechanism 4, the temperature-control system 6 which performs a temperature control, and the thermostat 8 to which the temperature of TiCl<sub>4</sub> held at the bubbler 7 is changed, The mass-flow controller 9 and bulb 10 which control the supply interruption of TiCl<sub>4</sub>, The mass-flow controller 11 and bulb 12 which control the supply interruption of NH<sub>3</sub> gas, The mass-flow controller 13 and bulb 14 which control the supply interruption of B-2H<sub>6</sub> gas, the shower head 15 which supplies those gas to the front face of a substrate 2, and the pressure regulation which maintains the pressure of the introduced aforementioned material gas uniformly inside a chamber 1 -- business -- with the adjustable bulb 16 It has a vacuum pump 17, the pressure gage 18 which measures the pressure of the chamber 1 interior, the source 19 of plasma for plasma decomposing N system raw material, and the bulb 20 which manages the supply interruption of NH<sub>3</sub> gas to the source 19 of plasma.

[0015] Drawing 2 shows the \*\* type view showing substrate structure for the form of 1 operation of this invention method. In this drawing, the silicon oxide 22 with a thickness of about 1 micron has accumulated by CVD on the silicon substrate 21. A photoresist is applied on it, and of the usual mask exposure and dry etching, as shown in drawing 2 , the trench 23 with a width of face [ of 0.25 microns ] and a depth of 1 micron is formed. Then, the substrate structure which the resist which remained is removed by ashing using oxygen gas, and is shown in drawing 2 is produced.

[0016] Next, how to form a barrier film by the CVD system of drawing 1 using this substrate structure is explained. After holding the silicon substrate 2 of the structure of drawing 2 on the substrate attaching part 3 and exhausting the interior of a chamber 1 with a vacuum pump 17, a substrate 2 is heated at 400 degrees according to the substrate heating mechanism 4. The temperature of the silicon substrate 2 at this time is measured with a thermocouple 5, and is controlled by the temperature-control system 6.

[0017] After substrate temperature is stabilized, a bulb 12 is opened and NH<sub>3</sub> gas is supplied. NH<sub>3</sub> quantity of gas flow is controlled by the mass-flow controller 11, and is set to 400sccm. With the form of this operation, the source 19 of plasma supplied NH<sub>3</sub> gas to the substrate 2 from the shower head 15 without using it. At this time, the pressure regulation bulb 16 and the vacuum pump 17 were used, and the pressure inside a chamber 1 was maintained to 300mmTorr(s).

[0018] Next, a bulb 10 and a bulb 14 are opened, TiCl<sub>4</sub> and B-2 H<sub>6</sub> are supplied from the shower head 15, and the TiN film containing B is made to deposit. Each quantity of gas flow of TiCl<sub>4</sub> and B-2 H<sub>6</sub> was controlled by the mass-flow controllers 9 and 13, and was taken as 10sccm(s) and 5sccm, respectively.

[0019] When other growth conditions were made the same and B-2 H<sub>6</sub> was not supplied during membrane formation, the chlorine of 1021 atoms/cm<sup>3</sup> remained in the obtained TiN film. Here, the secondary ion mass analyzer (SIMS:Secondary Ion Mass Spectrometer) analyzed the residual-chlorine concentration in a film quantitatively. When not supplying B-2 H<sub>6</sub>, even if it formed aluminum wiring using the TiN barrier film, aluminum wiring corroded by chlorine immediately and the open circuit arose. Moreover, when the obtained film had the columnar structure and copper was used as a wiring material, sufficient barrier property was not obtained but the property of a semiconductor device deteriorated.

[0020] In the TiN film obtained on the other hand according to the form of this operation that supplied B-2 H6 during membrane formation, residual-chlorine concentration is as little as less than three 1017 atoms/cm, and the cause of wiring corrosion of residual-chlorine concentration did not become. Moreover, as a result of adding B in a film, since membranous structure was pillar-shaped, when it changed amorphously and copper was used as a wiring material, sufficient barrier property was able to be shown, and property degradation of a semiconductor device was able to be suppressed. As the shape of a flush type of the trench which is an electrode ring, when B-2 H6 was not supplied, it fell to about 85% by supplying B-2 H6 to step coverage (ratio of the thickness of the bottom of a trench and the silicon-oxide upper part) having been about 100%. However, this step coverage is also enough practically and the shape of a good flush type was realized.

[0021] The TiN film containing good B described in the form of this operation is not restricted to the membrane formation conditions stated to the form of this operation, the residual-chlorine concentration in a film is reduced, and the membrane formation conditions from which a microcrystal or an amorphous crystal is obtained are chosen suitably.

[0022] Next, the form of operation of the 2nd of this invention is explained. The equipment configuration is the same as that of drawing 1, and the point that the substrate to be used has the structure of drawing 2 is the same as the form of the 1st operation. After holding on the silicon-substrate substrate attaching part 3 which has the structure of drawing 2 and exhausting the interior of a chamber 1 with a vacuum pump 17, a substrate 2 is heated at 350 degrees according to the substrate heating mechanism 4. The temperature of the silicon substrate 2 at this time is measured with a thermocouple 5, and is controlled by the temperature-control system 6.

[0023] After substrate temperature is stabilized, the bulb 20 which manages the supply interruption to the source 19 of plasma for NH3 gas is opened and supplied. NH3 quantity of gas flow is controlled by the mass-flow controller 11, and is set to 400sccm. With the form of this operation, the source 19 of plasma was used and NH3 gas beforehand decomposed into the substrate 2 was supplied. At this time, the pressure regulation bulb 16 and the vacuum pump 17 were used, and the pressure inside a chamber 1 was maintained to 300mmTorr(s).

[0024] Next, a bulb 10 and a bulb 14 are opened, TiCl4 and B-2 H6 are supplied from the shower head 15, and the TiN film containing B is made to deposit. Each quantity of gas flow of TiCl4 and B-2 H6 was controlled by the mass-flow controllers 9 and 13, and was taken as 10sccm(s) and 5sccm, respectively.

[0025] In the form of this operation, since the source 19 of plasma was used, substrate temperature was made into low temperature as compared with the form of the 1st operation. However, since NH3 which is material gas in order to raise the reactivity of N beforehand using the source 19 of plasma was decomposed, also in the form of this operation, the same effect as the form of the 1st operation was acquired.

[0026] In addition, N2 or N2H4 gas can also be used for the gas which this invention is not limited to the form of the above operation, and contains nitrogen in addition to NH3, or two or three mixed gas, NH3, N2, and N2H4, is sufficient as it.

[0027]

[Effect of the Invention] The gas which contains N according to this invention as explained above, and TiN which used TiCl4 as material gas Since B-2 H6 was supplied in CVD in addition to the material gas system of TiN, Chlorine is efficiently drawn out by strong reduction operation of B-2 H6 from the front face under membrane formation, by the conventional method, also in the membrane formation temperature to which chlorine remains in large quantities, residual-chlorine concentration can be reduced, it can compare with the former, and reliability can be improved the property of a semiconductor device, and over a long period

of time.

[0028] Moreover, since the structure of a TiN film can consider as a conventional microcrystal or conventional amorphous structure denser than a columnar structure by adding B in a TiN film according to this invention, barrier property can be improved conventionally. therefore -- according to this invention -- connection -- maintaining good step coverage in a hole, the residual-chlorine concentration in a film is low, and the TiN barrier layer thin film excellent in barrier property can be formed

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram of the CVD system applied to the gestalt of operation of this invention method.

[Drawing 2] It is the \*\* type view showing the substrate structure for explaining the gestalt of operation of this invention method.

### [Description of Notations]

1 Chamber

2 Substrate

3 Substrate Attaching Part

4 Substrate Heating Mechanism

5 Thermocouple

6 Temperature-Control System

7 Bubbler

8 Thermostat

9, 11, 13 Mass-flow controller

10, 12, 14, 20 Bulb

15 Shower Head

16 Adjustable Bulb for Pressure Regulation

17 Vacuum Pump

18 Pressure Gage

19 Source of Plasma

21 Silicon Substrate

22 Silicon Oxide

23 Trench

---

[Translation done.]